

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

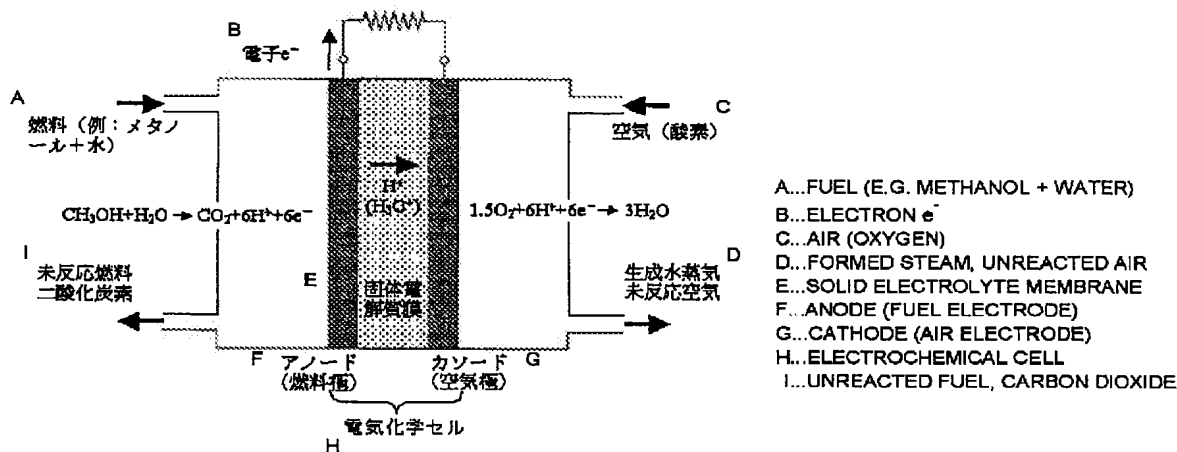
(10) 国際公開番号
WO 2004/038839 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/04, H01B 1/06 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013350 (72) 発明者: 竹内 康明 (TAKEUCHI, Yasuaki) [JP/JP]; 〒464-0061 愛知県 名古屋市千種区向陽 1-3-20 ユーロハイツ向陽C2 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2003年10月20日 (20.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 鈴木 覚 (SUZUKI, Satoru) [JP/JP]; 〒300-1207 茨城県 牛久市 ひとちの東 12-8 ヴィサージュ 103 Ibaraki (JP). 河村 雄行 (KAWAMURA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒145-0066 東京都 大田区南雷ヶ谷 5-2-13 Tokyo (JP). 佐野 充 (SANO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒465-0018 愛知県 名古屋市名東区八前 3-103 ユニール平和が丘 601 Aichi (JP).
(30) 優先権データ:
特願 2002-307043
2002年10月22日 (22.10.2002) JP
特願 2002-343762
2002年11月27日 (27.11.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: SHEET SILICATE MINERAL AND FUEL CELL INCLUDING INTERCALATION COMPLEX THEREOF AS SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 層状ケイ酸塩鉱物及びその層間化合物を固体電解質膜に用いた燃料電池



(57) Abstract: A solid cation exchange membrane and membrane-electrode joint body for producing an inexpensive solid electrolyte fuel cell of high energy efficiency which enables direct use of an organic fuel without the need to employ a reformer. In particular, a sheet silicate mineral and an electrochemical cell including an intercalation complex thereof as a solid electrolyte membrane. The sheet silicate mineral enables easily producing a membrane with "molecular sieve effect" for target organic fuel through density control and control of aqueous solution components and enables creating a composite membrane on which a catalyst is directly supported. The sheet silicate mineral membrane is constituted of an inorganic material, and the operating temperature thereof can be raised. Thus, the range of choice of catalyst can be expanded. The sheet silicate mineral is abundant in nature, and the unit price thereof is low. An inexpensive direct ethanol fuel cell (DEFC) of high energy efficiency which permits increasing of operating temperature and attains improvement with respect to crossover phenomenon can be produced from the membrane of sheet silicate mineral. Further, a fuel cell using hydrogen fuel can be produced therefrom.

(57) 要約: 改質器を用いずに直接有機燃料を使用できる、エネルギー効率が良く安価な固体電解質燃料電池の製造をするための、固体陽イオン交換膜及び膜と電極の接合体である。【

[続葉有]



(74) 代理人: 松波 祥文 (MATSUNAMI, Yoshifumi); 〒460-0012 愛知県名古屋市中区千代田二丁目19番4号 松波特許事務所内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

構成】 層状ケイ酸塩鉱物及びその層間化合物を固体電解質膜に用いて電気化学セルを構成する。層状ケイ酸塩鉱物は、密度管理と水溶液の成分管理により目的の有機燃料に対して「分子ふり効果」を持つ膜を容易に製造することができ、触媒を直接担持したコンポジット膜を作ることにも可能である。層状ケイ酸塩鉱物膜は無機材料であり、作動温度を上げることも可能で、触媒の選択範囲も広がる。層状ケイ酸塩鉱物は自然中に広範に付与されており、単価も安い。層状ケイ酸塩鉱物膜を用いると、安価、且つ、作動温度を向上させてクロスオーバー現象をも改善したエネルギー効率の良い直接エタノール電池 (DEFC: direct ethanol fuel cell) を造ることができる。さらに水を燃料とする燃料電池を造ることもできる。

明 細 書

層状ケイ酸塩鉱物及びその層間化合物を固体電解質膜に用いた燃料電池

技術分野

本発明は、改質器を用いずに直接有機燃料を使用できる固体電解質燃料電池の製造を目的とした固体陽イオン交換膜及び膜と電極の接合体に関する。

背景技術

【特許文献1】特表平10-507572

【特許文献2】特表2000-516014

【非特許文献1】「燃料電池の技術」電気学会・燃料電池発電次世代システム技術調査専門委員会編、オーム社 2002年8月30日刊、p55-98

【非特許文献2】「電極触媒化学の新展開」高須芳雄・荒又明子・堀善夫編、北海道大学図書刊行会 2001年2月25日刊、p207-230、第9章「電極触媒科学の新展開」森田昌行

【非特許文献3】「Journal of America Chemical Society」, Vol.105, No.3, 1983, p658-659, Katayama-Aramata, A., and Ohnishi, R.

【非特許文献4】「International Journal for Numerical Methods in Engineering」2002, 54, p1717-1749, “Molecular dynamics and multiscale homogenization analysis of seepage/diffusion problem in bentonite clay”, Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N., and Theramast, N.

【非特許文献5】「粘土化学」第41巻 第2号, 2001, p43-47「圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化とMD-HA結合解析法の拡散問題への適用」鈴木 覚 他

【非特許文献6】「Journal of Nuclear Science and Technology」1992, 29, p873-882, “Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite”; Sato, H., Ashida, T. Kohara, Y., Yui, M., and Sasaki, N.

【非特許文献7】「Radioactive Waste Management and Environmental Remed

iation] American Society of Mechanical Engineers, 1999, "Activation energies of diffusion of tritium and electrical conduction in water-saturated compacted sodium montmorillonite", Nakazawa, T., Takano, M., Nobuhara, A., Torikai, Y., Sato, S., and Ohashi, H.

高分子固体電解質燃料電池 (PEFC: polymer electrolyte fuel cell) は燃料電池自動車や家庭の動力源として期待されている。高分子固体電解質燃料電池は電解質として固体の高分子膜を用いるものであり、その特徴は以下に示すようである。

- (1) 電解質の散逸がなく、取り扱いが容易である。
- (2) 常温で起動でき、100℃以下の低温で作動する。
- (2) 装置構成が簡単で高出力密度が得られるので、小型化が可能である。

固体電解質膜を用いた有機燃料電池並びにその動作原理及びその電極の製造方法に関しては平成10年7月、特表平10-507572に公開されており、その後、無機充填材を含有させた高分子陽イオン交換膜 (PEM: proton exchange membrane) の改良が平成12年11月、特表2000-516014に公開されている。

高分子固体電解質燃料電池は実用化も間近であり、その特性が良く研究されて文献も多い (総括的な報告として、非特許文献1、非特許文献2を参照)。

高分子固体電解質燃料電池を初めとした電解質として固体膜を用いた固体電解質燃料電池の動作原理を図1に示す。燃料としてメタノール+水を例に挙げる。固体電解質膜の両面には、触媒を分散させた電極が配置され、膜電極接合体 (MEA: membrane electrode assembly) を形成する。さらに、膜電極接合体のアノード側には燃料を供給するためのアノードセパレータと冷却用の水セパレータが取り付けられ、カソード側には空気 (酸素) を供給するカソードセパレータが取り付けられて、単一の電気化学セルが形成される。図2にその構造を示す (非特許文献1)。この電気化学セルを多重に連結することによりセルスタックが構成され、固体電解質燃料電池が造られる。

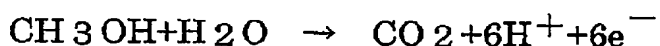
高分子固体電解質燃料電池の燃料供給方式には、改質器を通して天然ガス、液化石油ガス、メタノールなどの燃料から水素を取り出して燃料極に供給する改質ガス供給方式と、直接燃料極に供給する直接燃料供給方式が考えられている。

メタノールを燃料とする直接燃料供給方式は、直接メタノール電池 (DMFC: direct methanol fuel cell) と呼ばれており、自動車や携帯電子機器の電源を目的に実用化が最も早いと考えられている。

高分子固体電解質燃料電池の電解質膜としては、殆どの場合、有機高分子材料であるパーフルオロスルホン酸基ポリマーが用いられており、ナフィオン (Nafion; デュポン商標)、フレミオン (Flemion; 旭硝子商標)、アシプレックス (Aciplex; 旭化成商標) が商品化されている。

電極には、通常、数十・m厚のカーボンペーパーに貴金属触媒 (主として白金Pt 及びその合金) を分散させたものが用いられる。なお、高分子固体電解質膜に触媒を直接担持したコンポジット膜も作られ、触媒活性が長時間持続されると報告されている (非特許文献3)。

直接メタノール電池のアノードにおける酸化反応の全過程は、理想的には



と表される6電子移動過程であるので、6段階の素過程を伴う複雑な反応系である。反応過程においてCO₂の他にHCHO, HCOOH, COなどが検出されているが、反応機構の詳細は未だ明らかとなっていない (非特許文献2)。この過程で発生するCOは触媒被毒種であり、触媒活性を急激に低下させる。なお、直接メタノール電池は改質器による熱損失がないので原理的にはエネルギー効率が良いとされるが、アノードにおける酸化反応速度が遅いために現状では出力密度 (セル電圧) が低くなっている。

反応速度を速めるには作動温度を上げればよいが、温度を上げると高分子膜が劣化し易くなり、また、メタノール燃料がアノード側からカソード側へクロスオーバーする現象が顕著となって、出力が上がらなくなる。高分子電解質膜の耐熱性向上と燃料のクロスオーバー現象の改善は直接燃料供給方式高分子固体電解質燃料電池の課題である。

固体電解質燃料電池の発電コストは、殆ど、電解質膜と電極触媒の価格と寿命により決まる。因みに、高分子膜の単価は10万円/m²程度であり、自動車用の60kWの出力で約10m²の膜が必要なので、現状では膜のみで100万円のコス

トが掛かる（非特許文献1）。高性能・低価格の膜材の開発が強く望まれている。

発明の開示

固体電解質として高分子膜を利用する替りに、本発明では、ナノポアを有する層状ケイ酸塩鉱物（一般に粘土として知られている鉱物）から造られた無機多孔質電解質膜、並びにこの層状ケイ酸塩鉱物の層間に無機イオンや有機イオンをインタカレートして性能を向上させた層間化合物から造られた電解質膜（以下、両者を併せて「層状ケイ酸塩鉱物膜」と称する）を用いる。採用される層状ケイ酸塩鉱物の候補としては、スメクタイト族粘土鉱物に属するモンモリロナイト、バイデライトやイライト族粘土鉱物に属するイライト、セリサイトが適している。

層状ケイ酸塩鉱物は、適切な条件下でプロトン伝導性を有する無機材料である。層状ケイ酸塩鉱物膜を採用した燃料電池では、層状ケイ酸塩鉱物種を適切に選んで水分管理などの環境を整えれば、燃料電池の作動温度の向上が期待できる。また、触媒の選択肢も広がる。層状ケイ酸塩鉱物膜を製造するに当っては、密度管理および含浸液の成分管理を厳密に行うことにより、燃料のクロスオーバー現象を防止することができる。すなわち、密度管理および含浸液の成分管理により良好なプロトン伝導性の確保と燃料クロスオーバーの阻止という「分子ふるい効果」が発揮でき、従来の高分子電解質膜では解決困難であった性能要求を同時に満たすことができる。これにより、直接燃料供給方式高分子固体電解質燃料電池の基本的な困難（作動温度の向上とクロスオーバー現象の改善）が解決される。

層状ケイ酸塩鉱物は自然中に広範に付与されており、単価も安い。層状ケイ酸塩鉱物膜の製造に当っては、密度管理および含浸液の成分管理の下で圧縮成型が容易であり、また、触媒を直接担持したコンポジット膜も簡単に作ることができる。

特表平10-507572には、層状ケイ酸塩鉱物の一種であるモンモリロナイトを親水性プロトン導電性添加剤として高分子電解質膜の中に含浸させる手法が示さ

れているが、この発明におけるモンモリロナイト粘土の役割はあくまで導電性添加剤であり、電解質膜そのものとしての利用は考えられていない。層状ケイ酸塩鉱物を直接、電解質膜として利用することによって初めて上記の優秀な性能が発揮される。

層状ケイ酸塩鉱物、一般に粘土として知られている鉱物は、ナノポアを有する無機多孔質材料である。この粘土、特にスメクタイト族粘土中における各種イオンの伝導特性については、分子レベルからマクロレベルの現象までカバーしてその物理化学的意味を理解することが可能となってきた（非特許文献4、非特許文献5）。本発明では、これらの理解を参考にして、プロトン H^+ だけを透過させて燃料をせき止めることができる最適な材料条件を探索し、実験によってその分子ふるい機能を確認した。なお、水溶液中ではプロトンは一般に1分子の水分子と結合してオキソニウムイオン H_3O^+ を形成しているので、本実験ではオキソニウムイオンの拡散を調べた。

実験ではベントナイト（モンモリロナイト99 wt.%以上）を圧縮成型して供試体（円盤状、直径20mm、厚さ1mm）を作成し、透過拡散試験を行ってメタノール、エタノール、オキソニウムイオンの実効拡散係数 D_e を求めた。

モンモリロナイトは厚さが約1nm、一辺が100nm程度の板状結晶（層状体）であり、これが4～8層重なって重層体（スタック）を形成し、さらに重層体が集まって団粒となっている（図3～5を参照）。純粋スメクタイト（この場合はモンモリロナイト）ベントナイト中には重層体を形成する層状体間の層間間隙と、重層体相互間及び団粒間の粒子間間隙が存在する。圧縮ベントナイトの間隙サイズは乾燥密度により変化する。十分に乾燥密度が高くなると、粒子間間隙のサイズが層間間隙とほぼ等しくなる。X線回折と粘土粒子の幾何学的な配置の考察より、乾燥密度が1.4または1.8Mg/m³の条件では、層間間隙はそれぞれ0.9nmおよび0.6nm程度であり、粒子間間隙もこの程度の大きさになると考えられる。

層状体間の層間間隙に存在する水（水溶液）は、鉱物（層状体）表面の電荷に影響されて特異な性質を示すことが、分子レベルの解析で明らかにされている（非特許文献4）。水溶液で飽和された圧縮ベントナイト中では、各化学種

の拡散挙動は層間水の性質と層間間隙の大きさによって決まる。水分子の大きさは0.3nm程度であり、メタノールやエタノールはそれよりも大きいので、殆どの空隙が層間間隙状態になった圧縮ベントナイト中では、オキソニウムイオンが透過してメタノールやエタノールが阻止されるという分子ふるい効果が期待できる。

透過拡散試験は、上記乾燥密度 (1.4 及び 1.8Mg/m^3) とより低い乾燥密度 (1.0Mg/m^3) の条件で行った。溶液には支持電解質として濃度が 0.1mol/dm^3 になるように塩化ナトリウムを加えた。拡散源としてメタノールとエタノールをそれぞれ濃度が $7.5\text{wt.}\%$ 及び $2.5\text{wt.}\%$ になるように加えた。また、オキソニウムイオンの拡散源として濃度が 10^{-3}N になるように塩酸を加えた。ベントナイトは実験前に $0.1\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$ 溶液で飽和含水させた。

メタノールとエタノールの濃度は、ATR-FTIR法により赤外吸収ピーク強度から定量した。メタノール、エタノール混合液を用いたとしても両者のピークを分離し、解析することができた(図6a)。検量線は今回の実験条件の範囲では、十分に直線性を有している(図6b)。一方、オキソニウムイオンの場合はpHメーターにより水素イオンの活量を求め、その値を使用した。

実験開始から2週間経過した時点での結果について記述する。拡散フラックスから実効拡散係数を求めた結果を図7に示す。比較のために重水素水(HD_2O)・トリチウム水(HTO)の拡散係数(非特許文献6、非特許文献7)の結果も載せた。乾燥密度 1.0Mg/m^3 の条件では、オキソニウムイオンの拡散係数が最も大きく、トリチウム水、メタノール、エタノールの順に小さくなる。オキソニウムイオンの拡散係数は、メタノールの約2倍で、エタノールに対しては1桁大きな値であった。また、中性分子であるトリチウム水より、メタノール、エタノールの拡散係数が小さかった。また、高い乾燥密度の実験では、エタノールが全く検出されないことから、分子ふるい効果が起こっているものと考えられる。

図7に示した実験結果を基にすると、適切な密度管理と水溶液の成分管理の下で層状ケイ酸塩鉱物膜を作成し、固体電解質として機能させることが可能であると理解される。

図面の簡単な説明

図1は、電解質燃料電池の動作原理、図2は、単一電気化学セルの構造、図3は、水で飽和した純粹スメクタイト（モンモリロナイト）粘土の微視構造、図4は、積層体断面の透過電子顕微鏡写真、図5は、団粒の走査電子顕微鏡写真、図6は、メタノールとエタノールの定量、(a)赤外吸収スペクトル、(b)検量線、図7は、実効拡散係数と乾燥密度の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

電解質が製作できると、既存の技術を基にして図1に示すような電気化学セルを作るとは可能で、更にこれをスタックし燃料電池システムを組み上げることができる。

層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物の密度管理および含浸液の成分管理を厳密に行うことにより、燃料のクロスオーバー現象を防止することができる。すなわち、密度管理および含浸液の成分管理により、良好なプロトン伝導性の確保とクロスオーバーの阻止という「分子ふるい効果」が発揮できる。

上記に示した実験結果（図7）によると、この実験に用いた層状ケイ酸塩鉱物膜による直接有機燃料供給形燃料電池の燃料にはエタノールが望ましい。さらに層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物の密度並びに含浸液を適切に管理することにより、有機燃料であるメタノール、天然ガス（メタン）、液化石油ガス（プロパン）、ガソリンに対して適切な「分子ふるい効果」を持つ固体電解質膜を作成することが可能である。

水素を燃料とする燃料電池の場合は、水で飽和した層状ケイ酸塩鉱物が低圧下では気体水素を透過させないことが知られているので、水素燃料を透過させない固体電解質膜を作成することは容易である。

層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物を用いた固体電解質膜に触媒を直接担持したコンポジット膜も容易に製造できる。この場合、層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物は前述のように無機材料なので、

広い選択肢から触媒を選定することができる。さらに層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物を用いた固体電解質膜と、触媒活性を示す導電性粒子を配した電極との膜・電極接合体を製造することも容易である。

また上記の膜・電極接合体の側面に、支持体としても機能する多孔質体の拡散層及びアノードセパレータ、カソードセパレータ、水セパレータを配置すれば、安価でエネルギー効率の良い燃料電池用電気化学セルを製造することができる。

産業上の利用可能性

層状ケイ酸塩鉱物膜は無機材料であり、反応速度を上げるために燃料電池の作動温度を上げて膜が劣化せず、燃料がアノード側からカソード側へリークするクロスオーバー現象を防ぐ材料条件を設定することができる。このため高分子固体電解質膜に較べて、燃料電池の作動温度を上げることも可能である。

層状ケイ酸塩鉱物は自然中に広範に付与されており、単価も安い。固体電解質の膜単価を下げるできるので、燃料電池のコストを下げるができる。

これらにより、高分子膜を用いた場合に解決困難であった問題の改善が図れ、安価、且つ、エネルギー効率の良い直接エタノール電池（DEFC: direct ethanol fuel cell）を製造することができる。

以上、詳述したように、本実施例の層状ケイ酸塩鉱物及びその層間化合物を固体電解質膜に用いると、エネルギー効率の良く、しかも安価な燃料電池を製造することが可能となり、

- (1) 自動車用エンジン、
 - (2) 産業用エンジン、
 - (3) 家庭用及び産業用電気給湯（コジェネレーション）システム、
- などのエネルギーシステムに革新を齎すことになる。

請求の範囲

1. アノード、固体電解質膜、カソードからなる燃料電池であって、上記固体電解質膜として層状ケイ酸塩鉱物を用いた燃料電池。
2. 上記固体電解質膜として層状ケイ酸塩鉱物の層間に無機イオンをインターカレートした層間化合物を用いた請求の範囲 1 に記載の燃料電池。
3. 上記固体電解質膜として層状ケイ酸塩鉱物の層間に有機イオンをインターカレートした層間化合物を用いた請求の範囲 1 に記載の燃料電池。
4. 層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物の密度および含浸液の成分を「分子ふるい効果」が発生する値に管理し、燃料電池の固体電解質膜として最適な膜を製造する方法。
5. 層状ケイ酸塩鉱物または層状ケイ酸塩鉱物層間化合物を用いた固体電解質膜と、触媒活性を示す導電性粒子を配した電極との膜・電極接合体。
6. 請求の範囲 5 に記載の膜・電極接合体の側面に、支持体としても機能する多孔質体の拡散層及びアノードセパレータ、カソードセパレータ、水セパレータを配置した電気化学セル。
7. 請求の範囲 6 に記載の電気化学セルを組み合わせ、有機燃料で作動する燃料電池。
8. 上記有機燃料がエタノールである請求の範囲 7 に記載の燃料電池。
9. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲 7 に記載の燃料電池。
10. 上記有機燃料が天然ガス（メタン）である請求の範囲 7 に記載の燃料電池。
11. 上記有機燃料が液化石油ガス（プロパン）である請求の範囲 7 に記載の燃料電池。
12. 上記有機燃料がガソリンである請求の範囲 7 に記載の燃料電池。
13. 請求の範囲 6 に記載の電気化学セルを組み合わせ、水素で作動する燃料電池。

1 / 4

FIG. 1

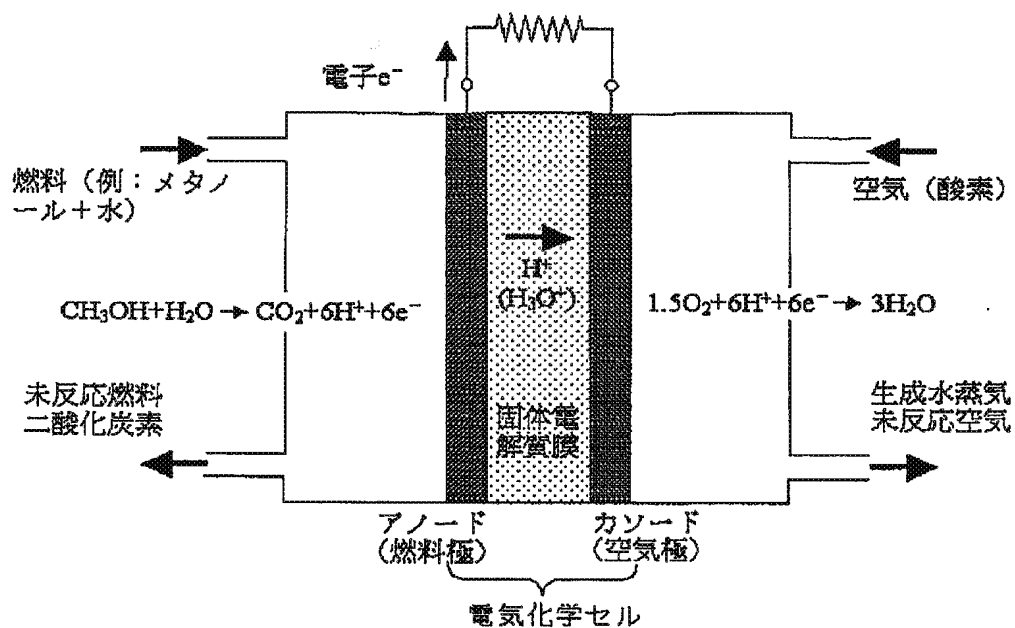
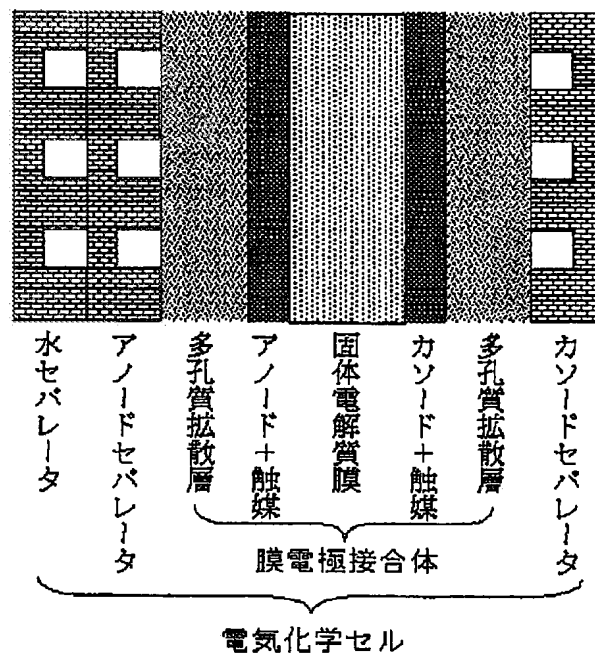
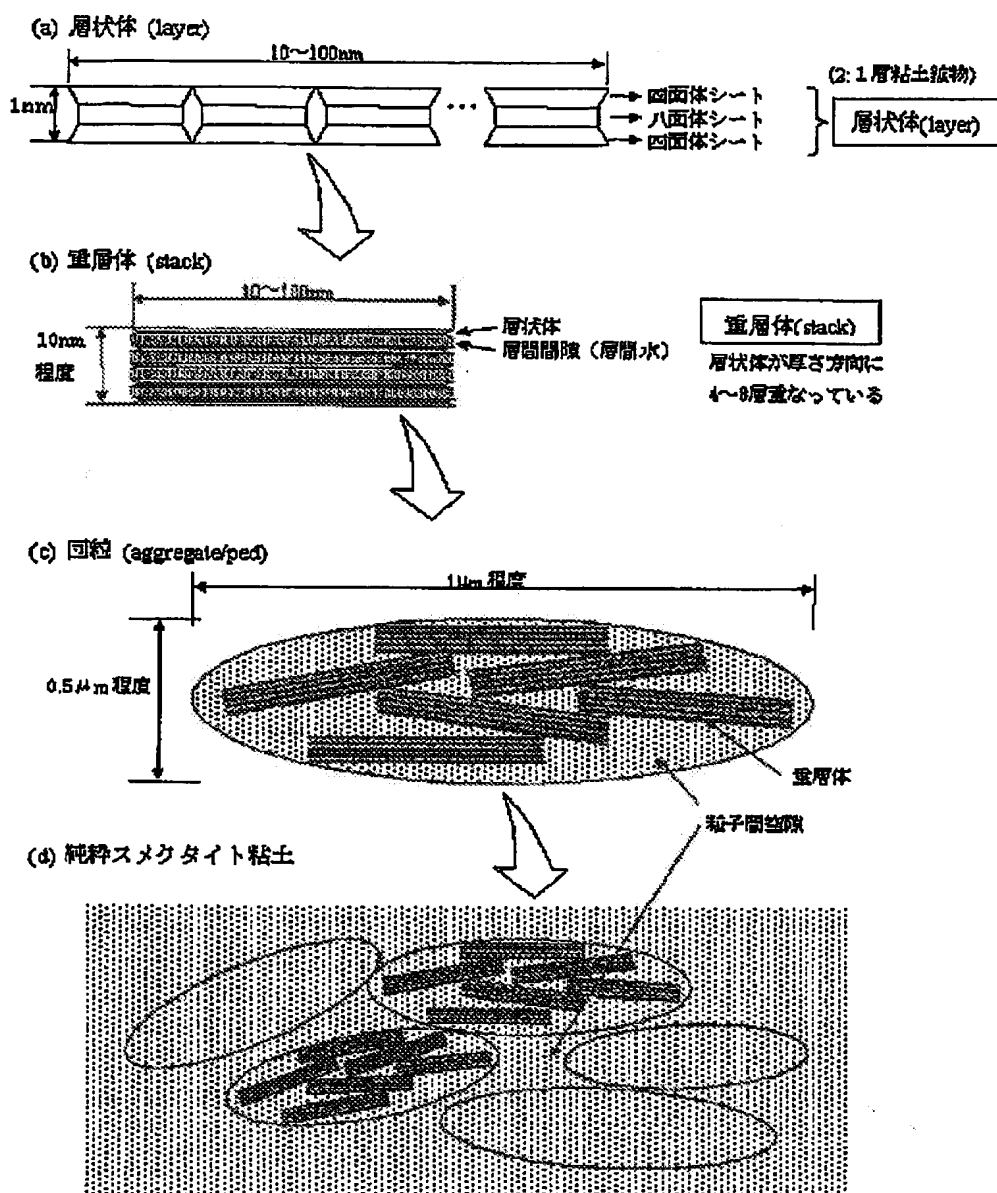


FIG. 2



2 / 4

FIG. 3



3 /

FIG. 4

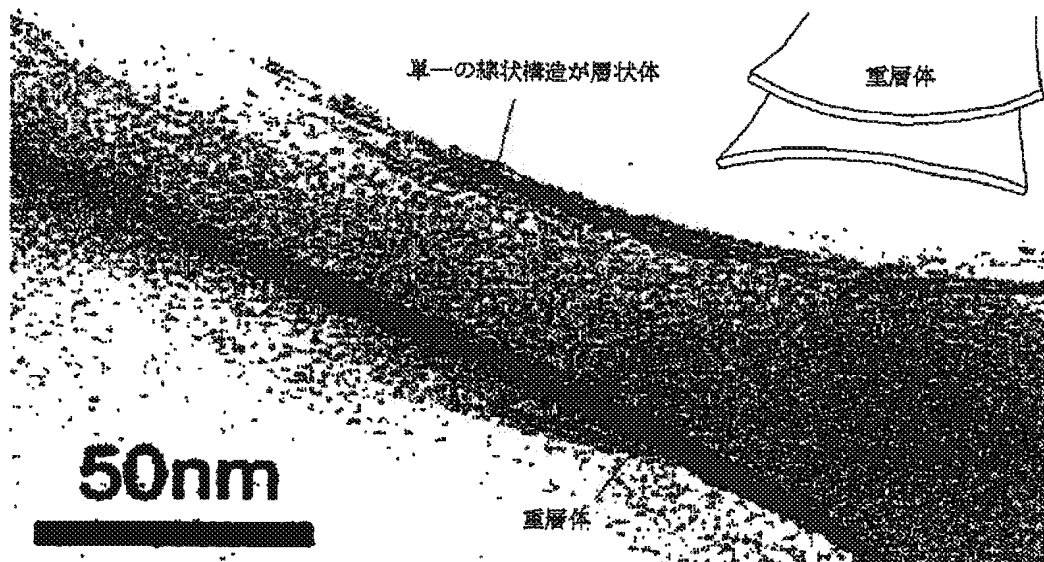
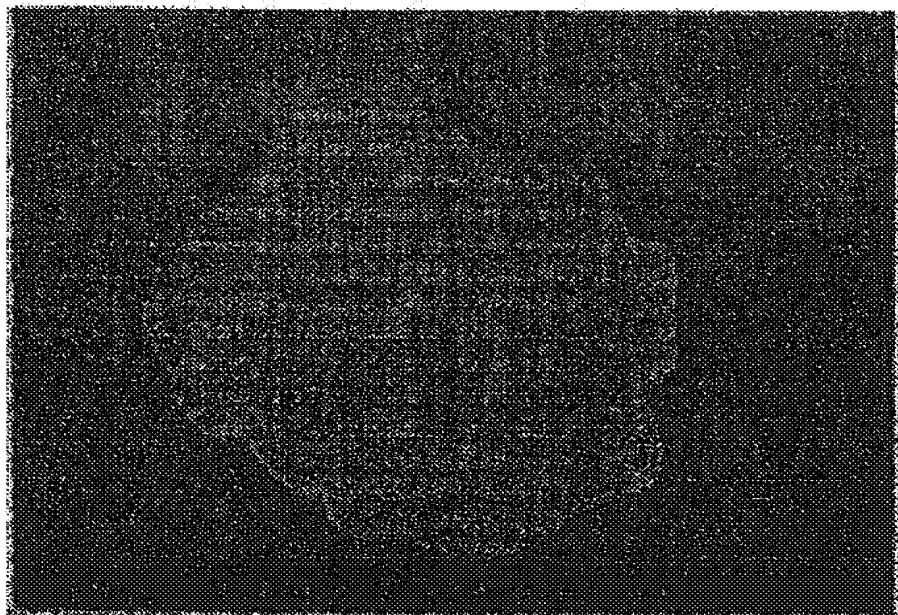
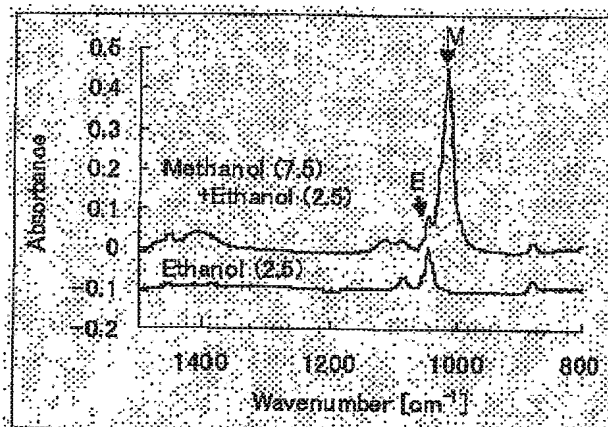


FIG. 5

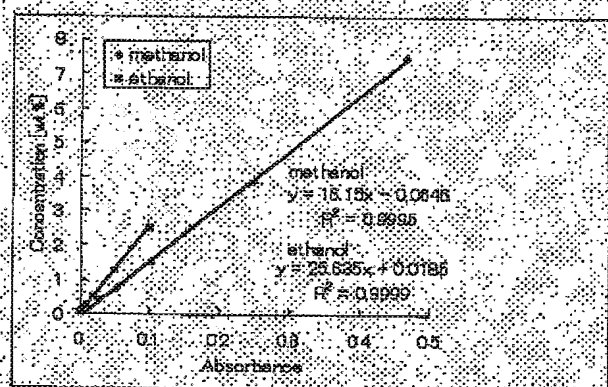


4 / 4

FIG. 6



(a)赤外線吸収スペクトル



(b)検量線

FIG. 7

